

1  
CLIPPEDIMAGE= JP358194745A  
PAT-NO: JP358194745A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58194745 A  
TITLE: RECOVERY OF RUTHENIUM

PUBN-DATE: November 12, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TSURUMI, KAZUNORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

N/A

APPL-NO: JP57075653

APPL-DATE: May 6, 1982

INT-CL\_(IPC): C01G055/00; C22B061/00

US-CL-CURRENT: 423/22

ABSTRACT:

PURPOSE: After conversion of ruthenium oxides into metallic ruthenium, they are leached out of the base material as an alkali ruthenate to permit economical recovery of high-quality ruthenium through a simple process without dissolution of the base material.

CONSTITUTION: In the recovery of ruthenium from corrosionproof base material such as corrosionproof ceramics such as alumina or silica or corrosionproof metal such as Ti or Zr, which is coated with ruthenium oxide or mixed crystals substantially consisting of the same, the ruthenium oxide or mixed crystals are reduced to metallic ruthenium and converted into an alkali ruthenate in an alkali solution containing a chlorine gas or oxidative chloride such as  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  or  $\text{KClO}_3$  for removal from the corrosionproof base material. The reduction of the ruthenium oxide on the surface to metallic ruthenium enables the economical recovery of high-quality ruthenium without dissolution of the base material through the shortened process.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—194745

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 01 G 55/00

C 22 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

7202—4G

7537—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月12日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ルテニウムの回収方法

市川市高谷2015番地 7 田中貴金  
属工業株式会社市川工場内

⑯ 特 願 昭57—75653

⑰ 出 願 人 田中貴金属工業株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)5月6日

東京都中央区日本橋茅場町2丁  
目6番6号

⑲ 発 明 者 鶴見和則

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ルテニウムの回収方法。

2. 特 許 請 求 の 範 囲

ルテニウム酸化物又は實質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を被覆した耐食性基体からルテニウムを回収する方法において、当該ルテニウム酸化物又は實質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を還元して金属ルテニウムとした後、塩素ガス又は酸性性の塩素化合物を含むアルカリ溶液中でその金属ルテニウムをルテン酸アルカリ ( $M^+$   $RuO_4$  又は  $M^{2+}$   $RuO_4$ 、ただし、 $M^+$  は1価のアルカリ金属、 $M^{2+}$  は2価のアルカリ金属をいう。として耐食性基体から溶離させることを特徴とするルテニウムの回収方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、ルテニウム酸化物又は實質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を被覆した耐食性基体からルテニウムを回収する方法に関するものである。

ルテニウム酸化物は、電気接点材料や抵抗ペーストなどとして電気部品や電子部品に広く使用されており、また、酸性ソーダ電解、発電所等の冷却水用海水電解およびアルカリ飲料水製造用電解電極として広く使用されている。ルテニウム酸化物は多くの場合、アルミナ、シリカ等の耐食性セラミックスやチタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ等の耐食性金属に被覆されている。このルテニウム酸化物を上記耐食性基体から回収する方法としては、従来、必要に応じてまずアルミナ粒などを吹き付けて基体から物理的に剥離し、この剥離物を過酸化物を含むアルカリ溶融塩中で処理し可溶性のルテン酸アルカリとした後、水や酸などで抽出し酸性性雰囲気中で四酸化ルテニウムを生成揮発させ回収を行っていた。

しかしながら、従来の回収方法では、剥離のときに酸化ルテニウムは摩耗したアルミナ粒等と混り合いルテニウム含有率の低い剥離物が得られる。また、基体形状が複雑な場合は不必要な基体の部分まで摩耗をせざるをえない。そして、ルテニウ

ムがわずかにもかわらず耐融物全体を溶融塩とせざるをえず、且つ、アルミナ粒等が溶融アルカリと反応するため必要以上のアルカリ塩を投入しなければならなかった。そのため、ルテニウムの抽出が困難で、また抽出した後の残液には多量のアルミニウムイオンなどが含まれこれもまた処理する必要があり、不経済であった。

本発明は上記欠点に鑑みなされたものであり、容易かつ高回収率をうるルテニウムの回収方法を提供するものである。

本発明は、ルテニウム酸化物又は実質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を被覆した耐食性基体からルテニウムを回収する方法において、当該ルテニウム酸化物又は実質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を還元して金属ルテニウムとした後、塩素ガス又は酸化性の塩素化合物を含むアルカリ溶液中でその金属ルテニウムをルテン酸アルカリ ( $M_2^- RuO_4^-$  又は  $M^{2+} RuO_4$ 。ただし、 $M^+$  は1価のアルカリ金属、 $M^{2+}$  は2価のアルカリ金属をいう。) として耐食性基体から溶離させる

ことを特徴とするルテニウムの回収方法である。すなわち、本発明はルテニウム酸化物を金属ルテニウムとした後これを基体から溶離させることを子とする。本発明において最初にルテニウム酸化物又は実質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を還元して金属ルテニウムとするのは、ルテニウム酸化物の溶解が困難だからである。還元方法としては、通常の水素還元、逆電解還元、テルミット還元などが適用できる。金属ルテニウムとした後その金属ルテニウムは塩素ガス又は酸化性の塩素化合物を含むアルカリ水溶液に浸漬される。ここで、塩素ガス又は酸化性の塩素化合物を含むアルカリ水溶液を用いるのは、単に塩素化合物を含むアルカリ水溶液では金属ルテニウムが溶解しないからである。酸化性の塩素化合物としては、塩素酸アンモニウムや塩素酸カリウムなどの塩素酸塩や過塩素酸マグネシウムや過塩素酸カルシウムなどの過塩素酸塩や酸化塩素や次亜塩素酸などがあり、耐食性基体の材質に応じて適宜選択できる。実質的にルテニウム酸化物からなる混晶体を

還元した場合などで溶解速度が遅いときは、電解又は加熱により溶解することもできる。これらの浴で金属ルテニウムを溶解すると金属ルテニウムのルテン酸アルカリとして溶離させることができる。アルカリ溶液として1価のアルカリ金属を用いれば、金属ルテニウムは  $M_2^- RuO_4^-$  の形で溶解し、2価のアルカリ金属を用いれば  $M^{2+} RuO_4$  の形で溶解する。いずれの形のルテン酸アルカリでも溶液中には他の妨害金属元素が含まれていないので容易に生成揮発させ金属ルテニウムを回収することができる。以下、実施例について説明する。

#### (実施例1)

10×10×1mmのルテニウム酸化物被覆チタン基体60枚を500℃水素雰囲気中で20分間還元処理し、微量の酸化ルテニウムを金属ルテニウムに還元した。これを30%水性ソーダ溶液80mlと有効塩素12%の次亜塩素酸ソーダ10mlに10枚入れ攪拌しながら室温で2時間反応させた。この手順をくり返し残りの50枚を

処理した。水洗後、基体表面をX線マイクロアナライザーで分析したところルテニウムは検出できなかった。次にルテン酸アルカリを含む溶液を80℃に加熱しながら塩素ガスを吹込みルテニウムを酸化揮発させ塩酸溶液で吸収させ塩化ルテニウムとした。この溶液を濃縮乾固したところ褐色の塩化ルテニウムの結晶1.4gを得た。

#### (実施例2)

3×3×1mmのルテニウム酸化物がガラスとともに焼成されたアルミナ基体100枚を600℃水素雰囲気中で60分間還元処理し、金属ルテニウムに還元した。これを30%水酸化カリウム溶液100mlと10%塩素酸カリウム溶液30mlに入れ攪拌しながら24時間反応させた。水洗後、基体表面をX線マイクロアナライザーで分析したところルテニウムは検出できなかった。次にルテン酸アルカリを含む溶液を80℃に加熱しながら塩素ガスを吹込み酸化揮発させたルテニウムを塩酸溶液で吸収させ塩化ルテニウムとした。この溶液を濃縮乾固したところ褐色の塩化ルテニウム

の結晶2.5 gを得た。

(実施例3)

頭径2φmmのリベット型電気銅接点の表面に約2μmのルテニウム酸化物を被覆したものを100個ほど500℃で水素雰囲気中で10分間還元処理した後、酸性ソーダ溶液80ml中に浸漬し80℃に加熱した。そして、塩素ガスを吹込んであらかじめ還元した酸化ルテニウムを酸化還元させ塩酸溶液で吸収させ塩化ルテニウム酸とした。この溶液を濃縮乾固したところ褐色の塩化ルテニウムの結晶0.5 gを得た。銅接点台材にはルテニウムが検出できなかった。

以上詳述したように、本発明によるルテニウムの回収方法によれば、基体表面上の酸化ルテニウムを金属ルテニウムに還元することにより基体を溶解することなくルテニウムが回収できるため、工程が短縮化されると同時に経済的で、しかも高品質のものがえられるという優れた効果がある。

出願人 田中貴金属工業株式会社